

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-289731

(43)Date of publication of application : 27.10.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 09-097239

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 15.04.1997

(72)Inventor : OSHITA RYUJI
SUNAKAWA TAKUYA
WATANABE HIROSHI
FUJIMOTO MASAHISA
NOMA TOSHIYUKI
NISHIO KOJI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a film on a positive electrode material at an interface with a nonaqueous electrolyte, and restrain reaction between the positive electrode material and the nonaqueous electrolyte by using a composite oxide of lithium transition metal containing at least Co and Mn as the positive electrode material, as well as a nonaqueous electrolyte composed of a solute containing at least one type of fluorine contained compound dissolved in a solvent which contains ethylene carbonate.

SOLUTION: A positive electrode material is made of a compound expressed by the formula of $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d\text{Ni}_1-(b+c+d)\text{O}_2$ where M stands for B, Al, Si, Ti, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga and W, $0 < (a) < 1.2$, $0.1 \leq (b) < 1.0$, $0.05 \leq (c) < 1.0$, $0.05 \leq (d) < 1$, and $0.15 \leq (b+c+d) < 1$. A negative electrode is made of a carbonaceous material. Furthermore, a solvent is preferably prepared by mixing another solvent with ethylene carbonate, and LiPF_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ or the like is preferable as a fluoride compound for the solute of a nonaqueous electrolyte. As a result, a nonaqueous electrolytic battery with a high preservation characteristic and a high cycle characteristic can be provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-289731

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z

4/02

4/02

C

4/58

4/58

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-97239

(22) 出願日

平成9年(1997)4月15日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 大下 竜司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 砂川 拓也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松川 克明

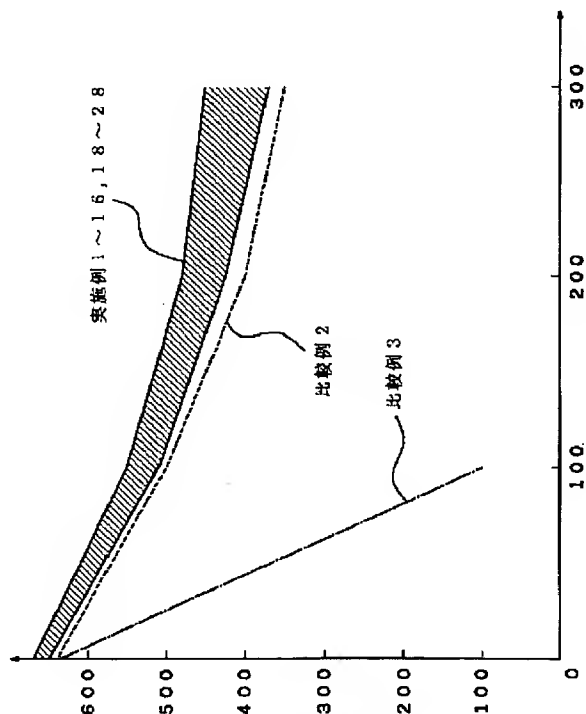
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【目的】 Co, Mn, Ni等の遷移金属を含むリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料に用いた非水電解液電池において、この正極材料と非水電解液とが反応するのを十分に抑制して、保存特性やサイクル特性に優れた非水電解液電池が得られるようにする。

【構成】 正極材料にリチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極1と、負極2と、非水電解液とを備えた非水電解液電池において、正極材料に少なくともCoとMnとNiとを含むリチウム遷移金属複合酸化物を用いる一方、非水電解液に、エチレンカーボネートを含む溶媒を用いると共に少なくとも一種の含フッ素化合物を含む溶質を用いた。



(5 7 5) 要 約 頁

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極材料にリチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解液電池において、上記の正極材料に、少なくともCoとMnとNiとを含むリチウム遷移金属複合酸化物を用いる一方、上記の非水電解液に、エチレンカーボネートを含む溶媒を用いると共に少なくとも一種の含フッ素化合物を含む溶質を用いたことを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】 請求項1に記載した非水電解液電池において、上記の正極材料として、 $Li_aCo_bMn_cM_dNi_{1-(b+c+d)}O_2$ (MはB, Al, Si, Ti, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Wから選択される少なくとも一種の金属であり、 $0 < a < 1.2$, $0.1 \leq b < 1$, $0.05 \leq c < 1$, $0 \leq d < 1$, $0.15 \leq b + c + d < 1$ の条件を満たす。)を用いたことを特徴とする非水電解液電池。

【請求項3】 請求項1又は2に記載した非水電解液電池において、負極における負極材料に炭素材料を用いたことを特徴とする非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、正極材料にリチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解液電池において、非水電解液が正極における正極材料や負極における負極材料と反応して、保存特性やサイクル特性が低下するということの少ない非水電解液電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、高出力、高エネルギー密度の新型電池の一つとして、電解液に非水電解液を用い、リチウムの酸化、還元を利用した高起電力の非水電解液電池が利用されるようになった。

【0003】ここで、このような非水電解液電池においては、一般にその正極における正極材料として、比較的高電圧が得られるリチウム遷移金属複合酸化物が用いられていた。

【0004】しかし、このようなリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料に使用した場合、この正極材料と非水電解液とが反応して非水電解液が分解し、保存特性やサイクル特性が悪くなるという問題があった。

【0005】このため、近年においては、特開平4-184872号公報に示されるように、その非水電解液における溶媒に炭酸プロピレンと炭酸ジエチルの混合溶媒を使用し、上記のようなリチウム遷移金属複合酸化物と非水電解液とが反応するのを抑制するようにしたものが考えられた。

【0006】しかし、Co, Ni, Mn等の遷移金属を含むリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料に用いた場合、特に、充電状態において、この正極材料が上記の非

水電解液と依然として反応し、充電保存特性が悪くなるという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、正極材料にリチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解液電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、Co, Mn, Ni等の遷移金属を含むリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料に用いた場合においても、この正極材料と非水電解液とが反応するのが十分に抑制され、保存特性やサイクル特性に優れた非水電解液電池が得られるようにすることを課題とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明の請求項1における非水電解液電池においては、上記のような課題を解決するため、正極材料にリチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解液電池において、上記の正極材料に、少なくともCoとMnとNiとを含むリチウム遷移金属複合酸化物を用いる一方、上記の非水電解液に、エチレンカーボネートを含む溶媒を用いると共に少なくとも一種の含フッ素化合物を含む溶質を用いるようにしたのである。

【0009】そして、この請求項1における非水電解液電池のように、正極材料に、少なくともCoとMnとNiとを含むリチウム遷移金属複合酸化物を用いる一方、非水電解液に、エチレンカーボネートを含む溶媒を用いると共に少なくとも一種の含フッ素系化合物を含む溶質を用いると、非水電解液との界面において上記の正極材料に被膜が形成されるようになり、この被膜によって充電状態においても正極材料と非水電解液とが反応するのが抑制され、非水電解液電池における保存特性やサイクル特性が向上する。

【0010】ここで、上記のように少なくともCoとMnとNiとを含むニッケル遷移金属複合酸化物を正極材料に用いるにあたり、このリチウム遷移金属複合酸化物として、請求項2に示すように、 $Li_aCo_bMn_cM_dNi_{1-(b+c+d)}O_2$ (MはB, Al, Si, Ti, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Wから選択される少なくとも一種の金属であり、 $0 < a < 1.2$, $0.1 \leq b < 1$, $0.05 \leq c < 1$, $0 \leq d < 1$, $0.15 \leq b + c + d < 1$ の条件を満たす。)を用いた場合には、より非水電解液との反応が抑制されて、更に保存特性やサイクル特性が向上する。

【0011】また、この発明における非水電解液電池において、その負極に使用する負極材料としては、従来より一般に使用されている公知の負極材料を使用することができるが、特に、黒鉛やコークス等の炭素材料のように表面積が大きく、非水電解液と反応性が高いものにおいては、上記のような非水電解液とを組み合わせることにより、この非水電解液と負極材料である炭素材料との

反応も抑制されて、更にサイクル特性や保存特性が向上されるようになる。

【0012】また、この発明における非水電解液電池において、その非水電解液における溶媒としては、上記のように少なくともエチレンカーボネートを含有した溶媒を使用すればよく、このエチレンカーボネートに他の公知の溶媒を混合させて使用することが好ましい。

【0013】ここで、このようにエチレンカーボネートに他の溶媒を混合させるにあたっては、このエチレンカーボネートの量が少ないと、非水電解液におけるイオン伝導性が悪くなり、またエチレンカーボネートの量が多くなり過ぎると、非水電解液の粘度が高くなって、この場合にもイオン伝導性が低下するため、溶媒中におけるエチレンカーボネートの量が体積比で20～80vol%の範囲になるようにすることが好ましい。

【0014】また、上記の非水電解液における溶質も、上記のように少なくとも一種の含フッ素化合物が使用されていればよく、この含フッ素化合物としては、溶質として一般に使用されている公知の含フッ素化合物を用いることができ、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 等を使用することができ、またこのような含フッ素化合物と他の公知の溶質とを組み合わせ使用することも可能である。

【0015】ここで、非水電解液に少なくとも一種の含フッ素化合物を含む溶質を加えるにあたり、加える溶質の量が多くなり過ぎても少なくなり過ぎても、非水電解液におけるイオン伝導性が低下するため、好ましくは、非水電解液中における溶質全体の量が0.5～2.0mol/lの範囲になるようにする。

【0016】

【実施例】以下、この発明の非水電解液電池について、実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例の非水電解液電池においては、充電状態で保存した場合における放電容量の低下が少なくなると共に、サイクル特性が向上することを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明における非水電解液電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0017】（実施例1～8及び比較例1～3）これらの実施例においては、下記のようにして作製した正極と負極と非水電解液とを用い、図1に示すようなAAサイズの円筒型のリチウム二次電池を作製した。

【0018】〔正極の作製〕正極を作製するにあたっては、正極材料として $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を用い、この正極材料と導電剤である人造黒鉛とを混合させた後、この混合物に対して、結着剤であるポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解させた溶液を加え、上記の正極材料と人造黒鉛とポリフッ化ビニリデンとが85:10:5の重量比になるように混練してスラリーを調製し、このスラリー

を正極集電体であるアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布し、これを乾燥させて正極を作製した。

【0019】〔負極の作製〕負極を作製するにあたっては、負極材料として、格子面(002)における面間隔 d_{002} が3.35Åの天然黒鉛粉末を用い、この天然黒鉛粉末に対して、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを上記のNMPに溶解させた溶液を加え、天然黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンとの重量比が95:5になるように混練してスラリーを調製し、このスラリーを負極集電体である銅箔の両面にドクターブレード法により塗布し、これを乾燥させて負極を作製した。

【0020】〔非水電解液の作製〕非水電解液を作製するにあたり、実施例1～7においては、下記の表1に示すように、その溶媒に少なくともエチレンカーボネートを用いると共に、その溶質に少なくとも一種の含フッ素化合物を用いるようにした。

【0021】ここで、実施例1においてはエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを50:50の体積比で混合させた混合溶媒に溶質として LiPF_6 を1mol/lの割合で溶解させ、実施例2においては実施例1と同じ混合溶媒に溶質として LiBF_4 を1mol/lの割合で溶解させ、実施例3においては実施例1と同じ混合溶媒に溶質として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を1mol/lの割合で溶解させ、実施例4においては実施例1と同じ混合溶媒に溶質として LiAsF_6 を1mol/lの割合で溶解させ、実施例5においてはECとジメチルカーボネート(DMC)とを50:50の体積比で混合させた混合溶媒に溶質として LiPF_6 を1mol/lの割合で溶解させ、実施例6においてはECとγ-ブチロラクトン(GBL)とを50:50の体積比で混合させた混合溶媒に LiPF_6 を1mol/lの割合で溶解させ、実施例7においては実施例1と同じ混合溶媒に LiPF_6 と LiClO_4 をそれぞれ0.5mol/lの割合で溶解させ、実施例8においてはECとプロピレンカーボネート(PC)とDECとを25:25:50の体積比で混合させた混合溶媒に LiPF_6 を1mol/lの割合で溶解させて、各非水電解液を作製した。

【0022】一方、比較例1においては実施例1と同じECとDECの混合溶媒に溶質として LiClO_4 を1mol/lの割合で溶解させ、比較例2においてはPCとDECとを50:50の体積比で混合させた混合溶媒に LiPF_6 を1mol/lの割合で溶解させ、比較例3においてはPCと1,2-ジメトキシエタン(DME)とを1:1の体積比で混合させた混合溶媒に LiPF_6 を1mol/lの割合で溶解させて、各非水電解液を作製した。

【0023】〔電池の作製〕電池を作製するにあたっては、図1に示すように、上記のようにして作製した正極

1と負極2との間に、セパレータ3としてリチウムイオン透過性の微多孔膜を介在させ、これらをスパイラル状に巻いて電池缶4内に収容させた後、この電池缶4内に上記のようにして作製した各非水電解液をそれぞれ注液して封口し、正極1を正極リード5を介して正極外部端子6に接続させると共に負極2を負極リード7を介して電池缶4に接続させ、正極外部端子6と電池缶4とを絶縁パッキン8により電氣的に分離させた。

【0024】次に、上記のようにして作製した実施例1～8及び比較例1～3の各リチウム二次電池について、それぞれ充電電流200mAで充電終止電圧4.2Vまで充電させた後、放電電流200mAで放電終止電圧

*2. 75Vまで放電を行ない、保存前の各リチウム二次電池における放電容量を測定し、その後、上記の各リチウム二次電池をそれぞれ充電電流200mAで充電終止電圧4.2Vまで充電させ、このように充電された各リチウム二次電池を60℃の雰囲気下において20日間保存した後、各リチウム二次電池を室温に戻して、それぞれ放電電流200mAで放電終止電圧2.75Vまで放電を行ない、保存後における放電容量を測定すると共に、保存後における容量残存率を求め、これらの結果を下記の表1に合わせて示した。

【0025】

【表1】

正極材料: $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$					
	混合溶媒 (体積比)	溶質の種類	放電容量(mAh)		容量 残存率 (%)
			保存前	保存後	
実施例1	EC:DEC =50:50	LiPF_6	600	515	85.8
実施例2	EC:DEC =50:50	LiBF_4	595	505	84.9
実施例3	EC:DEC =50:50	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	600	510	85.0
実施例4	EC:DEC =50:50	LiAsF_6	580	470	81.0
実施例5	EC:DMC =50:50	LiPF_6	600	510	85.0
実施例6	EC:G-BL=50:50	LiPF_6	590	500	84.7
実施例7	EC:DEC =50:50	$\text{LiPF}_6 + \text{LiClO}_4$	580	465	80.2
実施例8	EC:PC:DEC =25:25:50	LiPF_6	585	495	84.6
比較例1	EC:DEC =50:50	LiClO_4	580	395	68.1
比較例2	PC:DEC =50:50	LiPF_6	500	270	54.0
比較例3	PC:DME =50:50	LiPF_6	500	250	50.0

【0026】この結果から明らかなように、正極にNiとCoとMnを含むリチウム遷移金属複合酸化物を使用した場合において、非水電解液の溶媒にエチレンカーボネートを含む溶媒を使用すると共に溶質に含フッ素系化合物を含む溶質を使用した実施例1～8の各リチウム二次電池は、非水電解液における溶質に含フッ素化合物を含まない比較例1のリチウム二次電池や、非水電解液における溶媒にエチレンカーボネートを含まない比較例2、3のリチウム二次電池に比べて、いずれも保存後における放電容量の低下が少なく、容量残存率が著しく向上していた。

【0027】また、上記の実施例1～8のリチウム二次電池を比較した場合、非水電解液における溶質に含フッ素化合物だけを使用した実施例1～6、8の各リチウム二次電池は、含フッ素化合物とこれ以外の溶質とを加えた実施例7のリチウム二次電池に比べて保存後における放電容量の低下が少なくなっており、特に、溶質にLi

PF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を用いた各リチウム二次電池は、溶質に LiAsF_6 を用いた実施例4のリチウム二次電池に比べて更に保存後における放電容量の低下が少なくなっていた。

【0028】(実施例9～17及び比較例4～9)これらの実施例及び比較例においては、上記の実施例1のリチウム二次電池の場合と正極に使用する正極材料だけを変更させ、負極における負極材料に上記の天然黒鉛を用い、また非水電解液にECとDECを50:50の体積比で混合させた混合溶媒に LiPF_6 を1mol/lの割合で溶解させたものを用いて、それぞれ上記の実施例1の場合と同様にして各リチウム二次電池を作製した。

【0029】ここで、これらの実施例及び比較例においては、その正極材料として、下記の表2に示すように、LiとNiとCoとMnとが同表に示す割合になったものを用いるようにし、比較例4～9のものにおいては、NiとCoとMnの少なくとも一つが含まれないものを

使用するようにした。

【0030】そして、このような正極材料を用いて作製した実施例9～17及び比較例4～9の各リチウム二次電池についても、上記の場合と同様にして、保存前における放電容量と保存後における放電容量とを測定すると*

*共に、保存後における容量残存率を求め、これらの結果を下記の表2に合わせて示した。

【0031】

【表2】

	正極材料				放電容量 (mAh)		容量残存率 (%)
	Li	Ni	Co	Mn	保存前	保存後	
実施例9	1	0.85	0.1	0.05	605	515	85.1
実施例10	1	0.5	0.45	0.05	600	510	85.0
実施例11	1	0.5	0.1	0.4	590	500	84.7
実施例12	1	0.6	0.2	0.2	600	510	85.0
実施例13	1	0.5	0.3	0.2	595	505	84.9
実施例14	1	0.4	0.4	0.2	580	465	80.2
実施例15	1	0.05	0.1	0.85	580	460	79.3
実施例16	1	0.05	0.9	0.05	580	460	79.3
実施例17	1	0.9	0.05	0.05	600	390	65.0
比較例4	1	1	0	0	620	375	60.5
比較例5	1	0	1	0	580	360	62.0
比較例6	1	0	0	1	530	300	56.6
比較例7	1	0.9	0.1	0	610	375	61.5
比較例8	1	0	0.9	0.1	570	365	64.0
比較例9	1	0.1	0	0.9	545	320	58.7

【0032】この結果から明らかなように、エチレンカーボネートを含む溶媒に含フッ素系化合物を含む溶質を溶解させた非水電解液を使用した場合において、その正極における正極材料に、NiとCoとMnとを含むリチウム遷移金属複合酸化物を使用した実施例9～17の各リチウム二次電池は、NiとCoとMnの何れか一つ以上が含まれていないリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料に使用した比較例4～9の各リチウム二次電池に比べて、いずれも保存後における放電容量の低下が少なく、容量残存率が向上していた。

【0033】また、上記の実施例9～17のリチウム二次電池を比較した場合、前記の請求項2に示す正極材料 $Li_a Co_b Mn_c M_d Ni_{1-(b+c+d)} O_2$ (MはB, Al, Si, Ti, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Wから選択される少なくとも一種の金属であり、 $0 < a < 1.2$ 、 $0.1 \leq b < 1$ 、 $0.05 \leq c < 1$ 、 $0 \leq d < 1$ 、 $0.15 \leq b+c+d < 1$ の条件を満たす。)であって、Mが含まれずdが0になった正極材料を使用した実施例9～16の各リチウム二次電池は、この条件を満たさない正極材料を使用した実施例17のリチウム二次電池に比べて、さらに保存後における放電容量の低下が少なくなつて、容量残存率が著しく向上して

いた。

【0034】(実施例18～28)これらの実施例においても、上記の実施例1のリチウム二次電池の場合と正極に使用する正極材料だけを変更させ、負極における負極材料に上記の天然黒鉛を用い、また非水電解液にECとDECを50:50の体積比で混合させた混合溶媒に $LiPF_6$ を1mol/lの割合で溶解させたものを用いて、それぞれ上記の実施例1の場合と同様にして各リチウム二次電池を作製した。

【0035】ここで、これらの実施例及び比較例においては、その正極材料として $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.1}Mo_{0.1}O_2$ の式で示され、この式中におけるMの金属の種類を下記の表3に示すように変更させたものを用いるようにした。

【0036】そして、このような正極材料を用いて作製した実施例18～28の各リチウム二次電池についても、上記の場合と同様にして、保存前における放電容量と保存後における放電容量とを測定すると共に、保存後における容量残存率を求め、これらの結果を下記の表3に合わせて示した。

【0037】

【表3】

正極材料: $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$				
	Mの種類	放電容量 (mAh)		容量残存率 (%)
		保存前	保存後	
実施例18	B	595	485	81.5
実施例19	Al	580	465	80.2
実施例20	Si	595	480	80.7
実施例21	Ti	590	480	81.4
実施例22	Fe	590	475	80.5
実施例23	V	590	475	80.5
実施例24	Cr	590	470	79.7
実施例25	Cu	595	475	79.8
実施例26	Zn	585	475	81.2
実施例27	Ga	585	470	80.3
実施例28	W	585	475	81.2

【0038】この結果から明らかなように、実施例18～28の各リチウム二次電池のように、正極材料にNiとCoとMnの他に上記のMで示される金属を含むリチウム遷移金属複合酸化物を使用した場合においても、エチレンカーボネートを含む溶媒に含フッ素系化合物を含む溶質を溶解させた非水電解液を使用すると、前記の各比較例のリチウム二次電池に比べて、保存後における放電容量の低下が少なくなって、容量残存率が著しく向上していた。

【0039】次に、上記の実施例1～16、実施例18～28及び比較例2、3の各リチウム二次電池について、それぞれ60℃の雰囲気下において、充電電流200mAで充電終止電圧4.2Vまで充電させた後、放電電流200mAで放電終止電圧2.75Vまで放電を行ない、これを1サイクルとして充放電を繰り返して行ない、各リチウム二次電池におけるサイクル数と放電容量との関係を調べ、その結果を図2に示した。

【0040】この結果、上記の実施例1～16及び実施例18～28の各リチウム二次電池は、比較例2、3の各リチウム二次電池に比べて、サイクル数の増加に伴う放電容量の低下が少なくなっており、リチウム二次電池におけるサイクル特性が向上していた。

【0041】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明の請求項1における非水電解液電池においては、正極材料に少なくともCoとMnとNiとを含むリチウム遷移金属複合

20 酸化物を用いると共に、エチレンカーボネートを含む溶媒に少なくとも一種の含フッ素系化合物を含む溶質を溶解させた非水電解液を用いるようにしたため、非水電解液との界面において上記の正極材料に被膜が形成され、この被膜によって充電状態においても正極材料と非水電解液とが反応するのが抑制され、非水電解液電池における保存特性やサイクル特性が著しく向上した。

【0042】また、リチウム遷移金属複合酸化物として請求項2に示す $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d\text{Ni}_{1-(b+c+d)}\text{O}_2$ (MはB, Al, Si, Ti, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Wから選択される少なくとも一種の金属であり、 $0 < a < 1.2$ 、 $0.1 \leq b < 1$ 、 $0.05 \leq c < 1$ 、 $0 \leq d < 1$ 、 $0.15 \leq b + c + d < 1$ の条件を満たす。)を正極材料に使用した場合には、より非水電解液との反応が抑制されて、更に非水電解液電池における保存特性やサイクル特性が向上した。

【図面の簡単な説明】

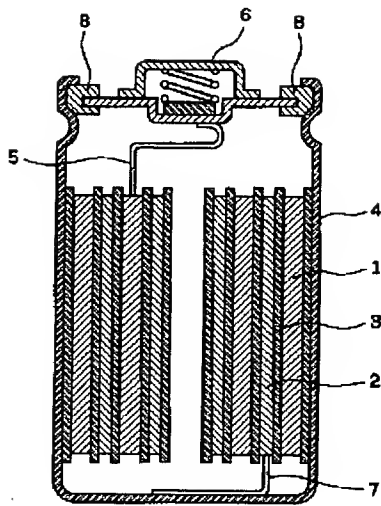
【図1】この発明の実施例及び比較例において作製した各非水電解質二次電池の内部構造を示した断面説明図である。

40 【図2】実施例1～16、実施例18～28及び比較例2、3の各リチウム二次電池について、充放電のサイクル数と放電容量との関係を示した図である。

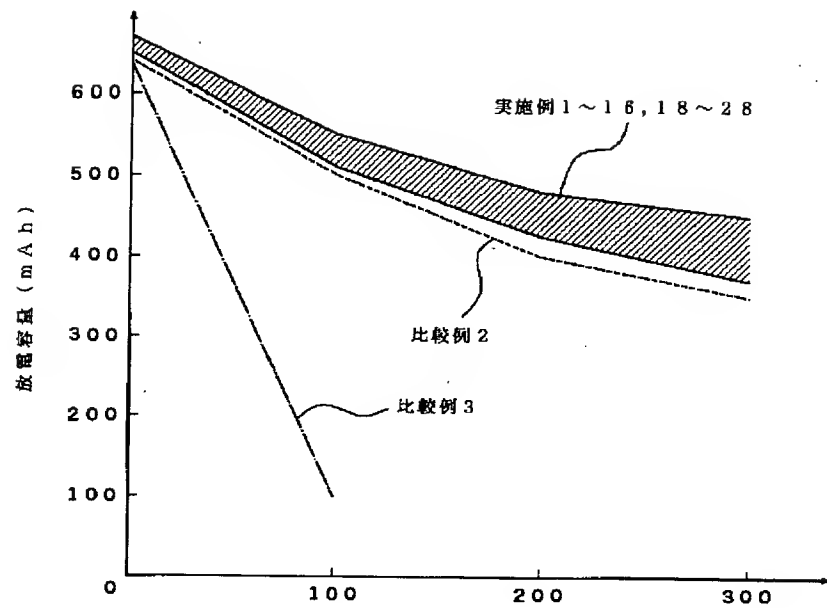
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 藤本 正久
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内